

РАСЧЕТ УПРУГИХ КОНСТАНТ, ТЕПЛОЕМКОСТИ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА NiAl ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ КРИВЫМ ДИСПЕРСИИ ФОНОНОВ.

*Краюшкина Е.Ю.*¹

*Руководитель — доцент, к.ф.-м.н. В.Е. Холодовский.*²

¹ Брянский государственный технический университет, Брянск
senichenkova@mail.ru

² Брянский государственный университет, Брянск
v-e-holodovsky@yandex.ru

Построена динамическая модель, учитывающая взаимодействия между атомами на первых двух координационных сферах, для кристалла NiAl, имеющего структуру типа CsCl. Исходя из экспериментальных данных по нейтронному рассеянию, сделаны расчеты дисперсионных кривых и упругих констант. Построены кривые плотности фононных состояний, а также рассчитан вклад каждой из подрешеток в энергию колебаний кристалла. По этим данным определена зависимость среднеквадратичных смещений атомов каждой из подрешеток и теплоемкости кристалла от температуры.

Рассмотрим бинарную кубическую кристаллическую решетку типа CsCl. Будем считать, что в процессе колебаний атомов решетки в каждом из них наводится внутриатомный диполь, одним из полюсов которого является остов атома, а другим — центр заряда его внешней электронной оболочки (ВЭО). Пусть Λ — множество всех числовых наборов $\xi = (h, k, l)$, в которых $1 \leq h, k, l \leq N$, задающих положение узла кристаллической решетки. Обозначим через \mathbf{p}_ξ плечо дипольного момента атома A_ξ , наведенного в результате его относительного перемещения с соседними атомами из первой и второй координационных сфер. Согласно модели, разработанной в [2], в которой для определения сил межатомного взаимодействия использовался механизм Ван-дер-Ваальсовых связей, в состоянии термодинамического равновесия уравнение движения остова атома A_ξ принимает вид:

$$\mu \ddot{\mathbf{a}}_\xi = -\frac{\beta}{\alpha} \mathbf{p}_\xi, \quad (1)$$

где α — поляризуемость атома A_ξ , q — эффективный заряд его диполя, а $\beta = q^2/4\pi\epsilon_0$.

Плечо дипольного момента атома A_ξ , наведенного в результате его относительного перемещения с соседними атомами из первой и второй координационных сфер, мы будем считать линейной комбинацией радиальной и тангенциальной составляющей вектора относительного

перемещения атомов A_ξ и $A_{\xi'}$. Тогда уравнение (1) движения атома A_ξ можно записать в виде:

$$\mu \ddot{\mathbf{u}}_\xi = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} (\sigma_{1r} r_{\xi\xi'} + \sigma_{1t} t_{\xi\xi'}) + \sum_{\xi' \in S_2(\xi)} (\sigma_{2r} r_{\xi\xi'} + \sigma_{2t} t_{\xi\xi'}) \quad (2)$$

где $\sigma_{1r}, \sigma_{1t}, \sigma_{2r}, \sigma_{2t}$ — некоторые константы, определяемые свойствами кристалла, а $S_l(\xi)$ множество всех мультииндексов $\xi' \in \Lambda$, нумерующих атомы, находящиеся на l — той координационной сфере атома A_ξ .

Разделяя атомы кристалла по подрешеткам и используя верхние индексы, приходим к двум системам уравнений вида (2), описывающих колебания каждой из подрешеток. Решение полученных систем уравнений ищется в виде бегущих волн: $\mathbf{u}_\xi^1(t) = \mathbf{v}^1 \sin(\mathbf{K}\mathbf{r}_\xi^1 - \omega t)$, $\mathbf{u}_\xi^2(t) = \mathbf{v}^2 \sin(\mathbf{K}\mathbf{r}_\xi^2 - \omega t)$, где ω — частота, $\mathbf{K} = k_x \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y + k_z \mathbf{e}_z$ — волновой вектор, а $\mathbf{v}^1, \mathbf{v}^2$ — векторы поляризации. В результате приходим к системе:

$$\begin{aligned} (a_x^1 - \mu_1 \omega^2) x_1 + b x_2 + b_z y_2 + b_y z_2 &= 0 & (a_x^2 - \mu_2 \omega^2) x_2 + b x_1 + b_z y_1 + b_y z_1 &= 0 \\ (a_y^1 - \mu_1 \omega^2) y_1 + b_z x_2 + b y_2 + b_x z_2 &= 0 & (a_y^2 - \mu_2 \omega^2) y_2 + b_z x_1 + b y_1 + b_x z_1 &= 0 \\ (a_z^1 - \mu_1 \omega^2) z_1 + b_y x_2 + b_x y_2 + b z_2 &= 0 & (a_z^2 - \mu_2 \omega^2) z_2 + b_y x_1 + b_x y_1 + b z_1 &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 — координаты векторов поляризации. С точностью до круговой перестановки индексов коэффициенты системы (3) находятся по формулам вида:

$$\begin{aligned} a_x^1 &= 8\sigma_1 + 4\sigma_{2r}^1 \sin^2(k_x a/2) + 4\sigma_{2t}^1 (\sin^2(k_y a/2) + \sin^2(k_z a/2)), \\ a_x^2 &= 8\sigma_1 + 4\sigma_{2r}^2 \sin^2(k_x a/2) + 4\sigma_{2t}^2 (\sin^2(k_y a/2) + \sin^2(k_z a/2)), \\ b_x &= 8\sigma_2 \cos(k_x a/2) \sin(k_y a/2) \sin(k_z a/2), \\ b &= -8\sigma_1 \cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2), \\ \sigma_1 &= \frac{\sigma_{1r} + 2\sigma_{1t}}{3}, \sigma_2 = \frac{\sigma_{1r} - \sigma_{1t}}{3}, \end{aligned}$$

где a — параметр решетки.

В случае, когда волновой вектор \mathbf{K} имеет одно из основных кристаллографических направлений система (3) приводит к дисперсионному соотношению вида:

$$\omega^2 = \frac{A_2 \mu_1 + A_1 \mu_2}{2\mu_1 \mu_2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu_1 \mu_2}{A_2 \mu_1 + A_1 \mu_2} (A_1 A_2 - B^2)} \right],$$

где A_1, A_2, B — некоторые величины, выражаемые через коэффициенты системы (3). В континуальном приближении, когда выполняется условие $Ka \ll 1$, приходим к равенствам:

$$\begin{aligned} 2\sigma_1 + \sigma_{2r}^1 + \sigma_{2t}^2 &= a C_{44}, \quad 4\sigma_2 = a(C_{12} + C_{44}), \\ \sigma_{2r}^1 + \sigma_{2r}^2 - \sigma_{2t}^1 - \sigma_{2t}^2 &= a(C_{11} - C_{44}) \end{aligned} \quad (4)$$

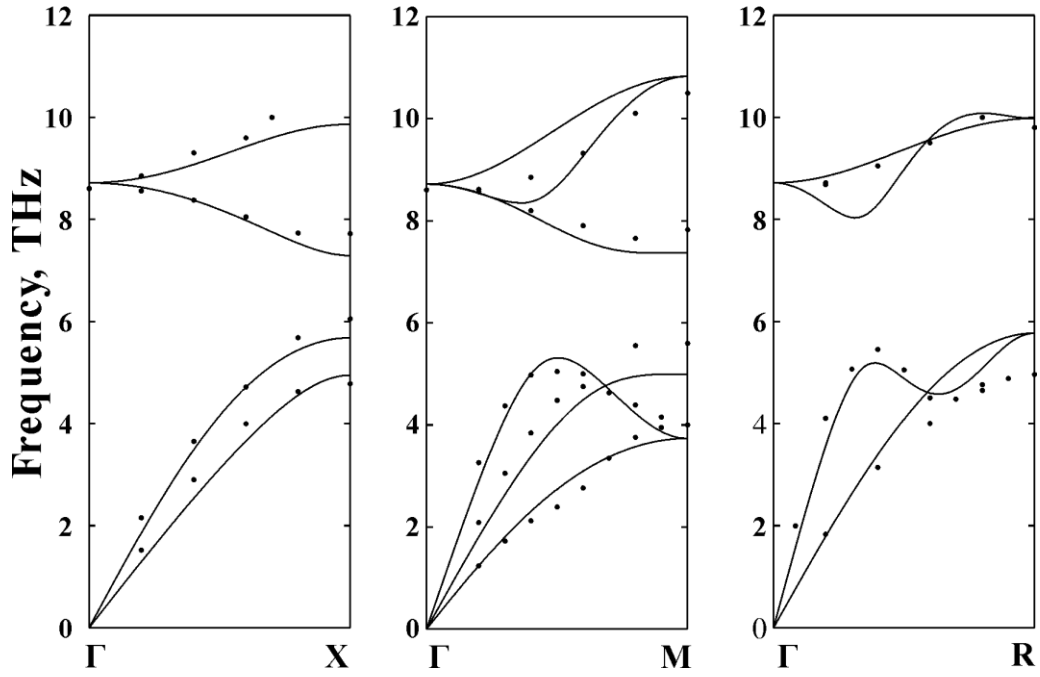


Рис. 1: Расчетные кривые дисперсии фононов в NiAl при 296 К. Кружками отмечены экспериментальные точки, взятые из [3].

На рис. 1 показаны результаты расчетов кривых дисперсии фононов по приведенным выше формулам в сравнении с экспериментальными значениями, полученными методом неупругого рассеяния нейтронов и представленными в работе [3] для кристалла твердого раствора NiAl. Используя подобранные значения силовых констант, по формулам (4) были рассчитаны значения упругих констант. При расчетах использовалось экспериментально определенное значение параметра решетки NiAl — 2.887 Å [1]. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1.

$C_{11}, (GPa)$	$C_{12}, (GPa)$	$C_{44}, (GPa)$
177	98	83

Для расчета вклада каждой из подрешеток в полную энергию кристалла удобно использовать понятие парциальной плотности фононного спектра $D_m(\omega)$, вычисляемой по формуле вида:

$$D_m(\omega) = \frac{1}{6M\Delta\omega} \sum_{\mathbf{k}, m} \frac{\mu_m g_{\mathbf{k}, j}^m}{\mu_1 g_{\mathbf{k}, j}^1 + \mu_2 g_{\mathbf{k}, j}^2} \delta_{\Delta\omega}(\omega_{\mathbf{k}, m} - \omega) \quad (6)$$

где M — число задаваемых значений вектора \mathbf{K} , равномерно распределенных в зоне Бриллюэна, $\Delta\omega$ — условная единица длины фононного спектра, а

$$g_{\mathbf{k},j}^1 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2, g_{\mathbf{k},j}^2 = x_2^2 + y_2^2 + z_2^2.$$

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } x \in [-\Delta\omega/2, \Delta\omega/2] \\ 0, & \text{если } x \notin [-\Delta\omega/2, \Delta\omega/2] \end{cases}$$

Формула (6) позволяет рассчитать отдельные значения парциальной плотности фононного спектра в точках, равномерно распределенных по всему фононному спектру с шагом $\Delta\omega$.

Подобно классической формуле, выражающей температурную зависимость энергии кристаллической решетки, вклад каждой из подрешеток в энергию одного моля выражается интегралом

$$E_m = \frac{3N_A}{2} \int_0^{\omega_{\max}} D_m(\omega) \hbar\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) d\omega.$$

Аналогичным образом, подобно классическим формулам, выражается вклад каждой из подрешеток в теплоемкость кристалла, среднеквадратичные смещения атомов каждой из подрешеток и другие характеристики, определяемые фононным спектром.

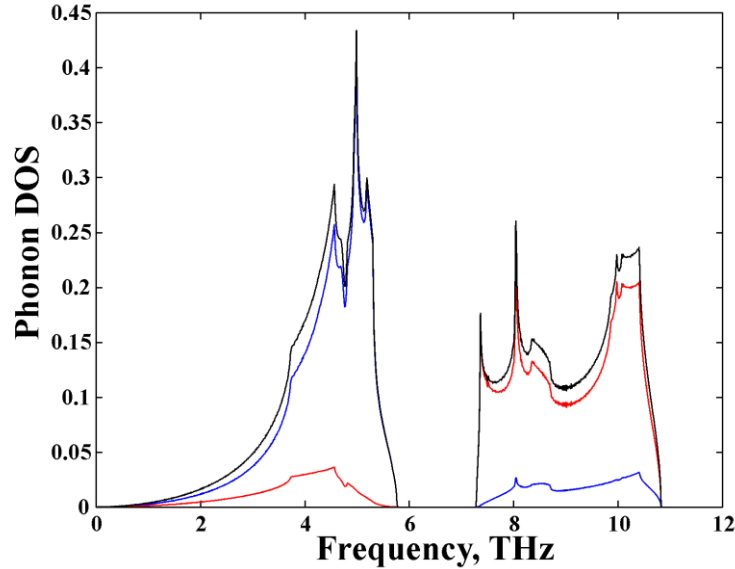


Рис. 2: Полные и парциальные плотности фононного спектра NiAl.
(—Ni,—Al)

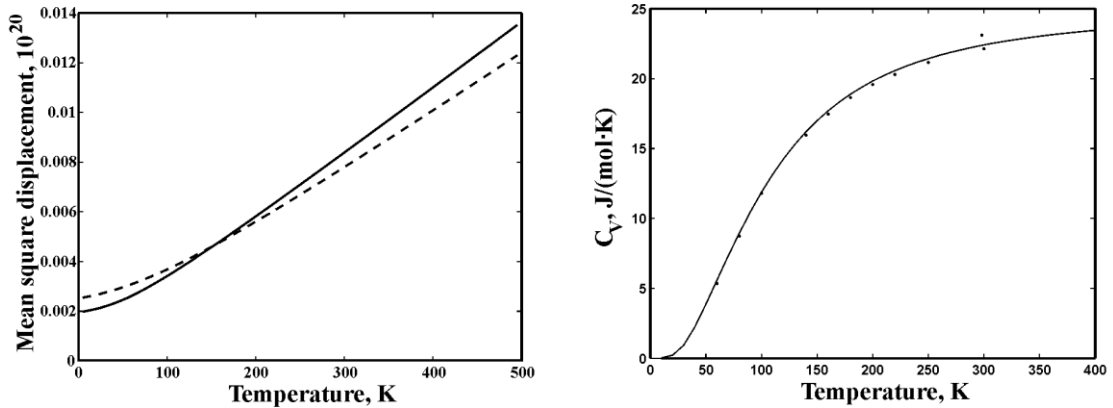


Рис. 3: Зависимость среднеквадратичных смещений атомов (Ni - сплошная линия, Al - пунктирная линия) и молярной теплоемкости от температуры сплава NiAl. (Квадратами отмечены экспериментальные точки, взятые из [4].)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. D. B. Miracle. The physical and mechanical properties of NiAl. *Acta metall, mater.* Vol. 41, No. 3, pp. 649-684, (1993).
2. В. Е. Холодовский, Е. Ю. Краюшкина. Дисперсионные соотношения для кристаллов твердых растворов со структурой CsCl. *Ученые записки Забайкальского государственного университета. Серия <<Физика, математика, техника, технология>>*, 3, 121 (2013)
3. M. Mostolle, R. M. Nicklow, D. M. Zehner, S.-C. Lui, J. M. Mundenar, E. W. Plummer. Bulk and surface vibrational modes in NiAl. *Phys. Rev. B*, 40, 5, 2856 (1989).
4. P. D. Desai. Thermodynamic Properties of Selected Binary Aluminum Alloy Systems. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Vol. 16 No. 1, (1987).